ÜBER DAS

VALERYLEN

UND EINIGE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE UNTER ZUSTIMMUNG

DER HOCHLÖBLICHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
ZU MARBURG

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTOR-WÜRDE

EINREICHT

P. HAUBST

AUS MAHRING A. D. MOSEL

MARBURG.
N. G. ELWERT'SCHE UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1875.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0216

Die Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_5H_{10}, Amylene genannt, welche als Ausgangspunkt für die Darstellung des Valerylens und seiner Verbindungen benutzt werden, wurden zuerst durch Balard, Bauer, Linnemann und Andere bekannt. Genauer und eingehender untersucht wurde hauptsächlich zuerst das mit Zinkchlorid aus Amylalkohol erhaltene Amylen. Das Letztere, auch gewöhnliches Amylen genannt, wurde zuerst von Balard*) durch Einwirken von Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, auf Gährungsamylalkohol dargestellt. Gleichzeitig treten, wie schon Balard Gelegenheit hatte zu beobachten, noch viele andere dem Amylen polymere, weit weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe auf: Diamylen, Triamylen, Tetramylen.

Ausserdem sind noch eine ganze Reihe von Bildungsmethoden desselben angegeben.

Kekulé**) erhielt es durch trockene Destillation von amylschwefelsaurem Calcium.

Wurtz***) gewann es durch Erhitzen von Pseudoamyljodid mit Silberoxyd oder essigsaurem Silber.

Francland†) gibt an, das Amylen durch Einwirkung von

---

*) J. pr. Chem. 34, p. 148.

**) Ann. Chem. Pharm. 75, p. 275.

***) Ann. Chem. Pharm. 125, p. 114.

†) Ann. Chem. Pharm. 74, p. 41.

Zinkamalgam und metallischem Kalium auf Amyljodid erhalten zu haben.

Obgleich jene Forscher diese auf verschiedene Weise erhaltenen Produkte auch in vielen andern Punkten nicht übereinstimmend fanden, so war es hauptsächlich der Siedepunkt, welcher unter sonst gleichen Bedingungen sich als verschieden ergab.

Für das mit Zinkchlorid aus Weintresternfuselöl dargestellte Amylen fand Balard den Siedepunkt zu 39° C., Bauer zu 35° aus Kartoffelfuselöl, Buff zu 33° bis 34° C; Francland gibt für das aus Jodamyl erhaltene 35° an und Kekulé 42° C.

Da, wie schon allein aus der Differenz der Siedepunkte erhellt, diese Kohlenwasserstoffe sich in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden verhalten, dieser Unterschied der physikalischen Eigenschaften aber bei gleicher molekularer Zusammensetzung eine andere Gruppirung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome voraussetzt, so kann es nicht gleichgültig sein, welchen von diesen isomeren Körpern wir als Ausgangspunkt für unsere Untersuchung wählen.

Dieselbe Methode, welche Sawitsch*) anwandte um aus dem Aethylengase das Acetylen herzustellen und durch welche es gelungen ist, noch mehrere andere Glieder der Acetylenreihe aus der Reihe der dem Aethylen homologen Verbindungen darzustellen, benutzte auch Reboul, um den zwei eben bekannten Homologen des Acetylens, dem Allylen von Sawitsch und dem Crotonylen von Cavertou, das dritte, welches von ihm Valerylen benannt wurde und die Molecularformel C_5H_8 besitzt, hinzuzufügen.

Es gelang dann Reboul und Andern noch die Haloidverbindungen dieses Kohlenwasserstoffs darzustellen; Reboul

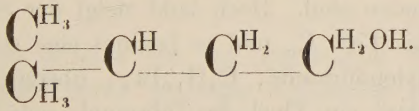
*) Ann. Chem Pharm. 119, p. 184.

liess zu der von ihm bekannt gemachten Verbindung Valerylen wieder Brom hinzutreten und eliminirte die beiden Bromatome durch Einwirkung von in der Wärme gesättigter alkoholischer Kalilösung. Indem sich nach der ersten Einwirkung einfachgebromtes Valerylen, Bromkalium und Wasser bildete und bei der zweiten Reaction wieder Bromkalium und ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_6, der noch sehr wenig studirt ist, war ein Glied einer neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen dargestellt, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten, als die Homologen des Acetylens, und welche sich von den letztern in derselben Weise herleiten, wie die Acetylenreihe von den Homologen des Aethylens.

Bildung und Darstellung des Valerylens.

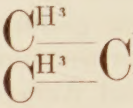
Die einzige bis jetzt bekannte Bildungsweise des Valerylens ist die aus den verschiedenen Amylenen vermittels Brom und alkoholischer Kalilösung. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass so wie sich Acetylen durch verschiedene Agentien bildet, auch geringe Mengen von Valerylen und andern dieser Reihe angehörenden Verbindungen mit mehr oder weniger Kohlenstoffatomen dabei resultiren.

Das Amylen, welches mir zur Verfügung stand, war aus der Fabrik von Kahlbaum und durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhalten. Dieser Amylalkohol hat die Constitution:



Wird dieser Alkohol mit $ZnCl_2$ destillirt, so werden (abgesehen von der Polymerisirung der entstandenen Verbindung)

die Elemente von Wasser eliminirt, und es resultirt der Kohlenwasserstoff



das sogen. Isoamylen. (Cahours J. pr. Chem. 51, pag. 249).

Lässt man zu dieser bei 35° C. siedenden Flüssigkeit Brom in stöchiometrischem Verhältniss hinzutreten, so bildet sich durch direkte Addition $C_5 H_{10} Br_2$. Am besten verfährt man hierbei, dass man den Kolben mit Amylen in Eiswasser stellt, hierauf Brom tropfenweise durch einen Scheidetrichter hineinfliessen lässt, und zwar so, dass das untere Ende des Scheidetrichters in das Amylen hineinragt, um bei der grossen Verwandtschaft genannter Körper ein Aufspritzen zu vermeiden. Man lässt solange Brom hinzutreten, bis bei einigem Schütteln das Amylen kein Brom mehr absorbirt und die Flüssigkeit im Kolben eine hellrothe Farbe angenommen hat. Alsdann fällt man mit Wasser das $C_5 H_{10} Br_2$, wäscht mit Alkali zuerst, am besten mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser solange aus, bis das über dem Amylendibromid aufschwimmende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Nach der Trocknung über Chlorcalcium wird es in einen Kolben gebracht zur fraktionirten Destillation. Schon bei 30° fängt die Flüssigkeit an zu sieden, und es entweichen die dem Amylen als Verunreinigung beigemischten Kohlenwasserstoffe $C_5 H_{12}$ (Amylwasserstoffe) und andere bei niedriger Temperatur siedende Nebenproducte, die bei Einwirkung von $Zn Cl_2$ auf Amylalkohol entstanden sind. Doch bald steigt der Siedepunkt von etwa 50° C. bis 170° C., und es beginnt eine schwere Flüssigkeit, das Amylendibromid, $C_5H_{10}Br_2$, überzugehen, jedoch nicht, ohne dass ein Theil des Dibromids sich zersetzt, wobei schwere, stechend riechende, an der feuchten Luft dichte Nebel bildende Dämpfe erhalten werden und das Destillat sich roth-

braun färbt. Daher habe ich, um Verluste zu vermeiden, nicht für gerathen gehalten, diese Operation ganz vorzunehmen, sondern sie bei 150° C. unterbrochen, zumal da ja fast alle beigemischten Verbindungen niedriger sieden und die Substanz also bis zu einem gewissen Grade rein erscheint.

a. Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Amylendibromid.

Wie schon früher bemerkt, hat eine Lösung von Kaliumhydroxyd die Eigenschaft, vielen Bromverbindungen die Elemente von Br H zu entziehen, wobei Bromkalium, Wasser und eine Verbindung von einem Atom H und einem Atom Br weniger, entstehen. Amylendibromid gibt mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung zusammengebracht unter heftiger Wärme-Entbindung einfach-gebromtes Amylen, Bromkalium mit Wasser nach der Formelgleichung:

$$C_5 H_{10} Br_2 + K H O = C_5 H_9 Br + Br K + OH_2.$$

Amyleudibromid. Kaliumhydroxyd. A-bromür. Bromkalium. Wasser.

Um diese Einwirkung genannter Körper auf einander stattfinden zu lassen, kann man sich verschiedener Wege bedienen. Dem Zufliessenlassen von in der Wärme gesättigter Kaliumhydroxydlösung zu dem Dibromid, etwa durch einen Scheidetrichter, tritt die praktische Schwierigkeit entgegen, dass sich die Lösung zu leicht und zu schnell abkühlt und so durch das ausgeschiedene Kaliumhydroxyd die Bohrung des Trichters verstopft wird.

Reboul*) scheint bei der Darstellung des einfach-gebromten Amylens soviel gesättigte Kalilösung zu $C_5 H_{10} Br_2$

*) Ann. Chem. Pharm. 131, p. 238.

gegeben zu haben, bis eine stark alkalische Reaktion eintrat. Indem ich dieser Methode mich bediente, entstand eine so starke Entwickelung von Wärme, dass der Alkohol in den aufsteigenden Kühler destillirte und Gefahr vorhanden war, dass eine tiefer eingreifende Wirkung statthaben könnte. Als die rationellste Methode, wobei zugleich eine verhältnissmässig geringe Menge von Wärme zur Entwickelung kam, erschien mir folgende: eine abgewogene Menge von $C_5 H_{10} Br_2$ liess ich zu der etwas mehr als theoretischen Menge Kaliumhydroxyd, welches nur mit wenig Alkohol versetzt war, durch einen Scheidetrichter hinzutreten, wodurch nur der Theil von Kaliumhydroxyd immer zur Einwirkung gelangt, welcher in der kleinen Menge Alkohol gelöst ist. Nachdem die Reaktion beendigt scheint, wird vom gebildeten Bromkalium abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, das Filtrat mit Wasser gefällt und öfters abgewaschen, um es von Alkohol rein zu erhalten. Alsdann wird die einfach-gebromte Verbindung möglichst vom Wasser befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und in einem Kolben der fraktionirten Destillation unterworfen. Bis 100° C. geht eine geringe Menge von Flüssigkeit über, die ein Gemisch verschiedener, noch nicht genau festgestellter, Körper zu sein scheint. Die zwischen 114°—117° C. übergehenden Theile sind reines Amylenbromür ($C_5 H_9 Br$), doch war die Reaction nie so vollständig vor sich gegangen, dass nicht, auch selbst bei einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd kleinere Mengen des Dibromids unvträndert geblieben wären.

b. Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf einfach-gebromtes Amylen.

Zum Zwecke der Eliminirung der Elemente von Bromwasserstoff aus dem einfach-gebromten Amylen habe ich versucht, eine Einwirkung des Kaliumhydroxyds dadurch zu er-

reichen, dass ich genannte Verbindungen längere Zeit auf dem Wasserbade zusammen erhitzte. Die sich hierbei entwickelnden Dämpfe liess ich zuerst durch eine gebogene, etwa ein Drittel Meter lange, dicht unter der Krümmung zu einer Kugel aufgeblasenen Glasröhre gehen, ehe sie in den aufsteigenden Kühler eintraten, der stets mit Eiswasser kalt gehalten wurde. Das obere Ende der durch den Kühler führenden Glasröhre wurde nach unten gebogen, daran eine andere Röhre befestigt, die in einen mit Kältemischung umgebenen Cylinder führte, um die letzten Reste der etwa übergehenden Dämpfe zu condensiren. Doch ist hierbei die Vorsicht anzuwenden, dass man stets für gute Glasverschlüsse sorgt, da Kautschukpfropfen von den erhitzten Dämpfen angegriffen werden.

In einem andern Falle modificirte ich den Apparat in der Weise, dass ich, um die Einwirkung unter Druck zu bewirken, eine Quecksilbersäule von circa 250 mm. vorlegte, wodurch die Reaktion etwas rascher verlief. Obgleich dieser Process, was die Ausbeute betrifft, als ein ziemlich günstiger bezeichnet werden kann, so hat er doch in so fern weniger praktische Bedeutung, als die Zeit, welche zur vollständigen Bildung von Valerylen erforderlich ist, immer sehr bedeutend ist und es bei 100 gr. $C_5 H_9 Br$ in einem circa 1000 cc. haltenden Kolben mehrerer Wochen bedarf.

Die Reaction findet, ebenso wie auch bei der noch näher zu erörternden Reboul'schen Methode, in ähnlicher Weise statt, wie bei Bildung des Monobromamylens aus dessen Dibromide, nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Amyleubromür}}{C_6 H_9 Br} + \underset{\text{Kali}}{KHO} = \underset{\text{Valerylen}}{C_5 H_8} + \underset{\text{Bromkalium}}{Br K} + \underset{\text{Wasser.}}{O H_2}$$

Reboul sagt über die Darstellung des Valerylens Folgendes:

»Man erhält das Valerylen, indem man das einfachgebromte Amylen mit gesättigter alkoholischer Kalilösung in geschlossenen Röhren einige Stunden lang auf 140° C.

erhitzt. Aus dem Produkte der Einwirkung scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine aufschwimmende Schicht aus, welche ein Gemisch von Valerylen, Alkohol und einfach-gebromtem Amylen ist.«

Auch hier fand ich es gerathen, um weniger Alkohol nöthig zu haben und so einem Zerspringen der eingeschmolzenen Röhren leichter entgegenzutreten, das Verfahren Reboul's in der Weise zu modificiren, dass weniger Alkohol angewandt wurde, als zur vollständigen Lösung des Kaliumhydroxyds erforderlich war. Das angewandte Verhältniss dem Gewichte nach war folgendes: 10 Amylenbromür, 5 Kaliumhydroxyd, 4 absoluter Alkohol. Doch habe ich auch bei einigen Versuchen soviel Alkohol zugesetzt, dass das Kaliumhydroxyd sich vollständig löste; habe aber keinen Vortheil in dem einen oder andern Falle bemerken können, als den schon oben angeführten, dass bei weniger Alkohol die Gefahr des Zerspringens der Röhren eine geringere ist.

Den Angaben Reboul's gemäss habe ich die Röhren mehrere Stunden lang auf 140° C. erhitzt; da sich bei der nachherigen Untersuchung noch viel freies Monobromamylen vorfand, habe ich in spätern Fällen die Röhren nach acht bis zehnstündiger Erhitzung erkalten lassen, durch Oeffnen derselben den Gasdruck im Innern entfernt, wieder zugeschmolzen und sie von Neuem einen Tag lang auf die angegebene Temperatur gebracht, wodurch die Ausbeute eine reichlichere wurde.

Nachdem man aus dem Produkte der Einwirkung durch Zusatz von Wasser das Valerylen nebst dem gebromten Amylen abgeschieden hat, dann zur Beseitigung des Alkohols wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen, wird die Flüssigkeit nach möglichster Entfernung des Wassers der fractionirten Destillation unterworfen, um das sehr leicht flüchtige Valerylen von dem bei 114—116° C. siedenden einfach-gebromten Amylen zu scheiden.

Zu dem ganzen Processe der Bildung des Valerylens aus einfach-gebromten Amylen ist zu bemerken, dass bei der grossen Flüchtigkeit und der geringen spezifischen Wärme des Valerylens man die grössten Vorsichtsmassregeln treffen muss, um zu viele Verluste zu vermeiden. Denn einerseits verflüchtigen sich beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren verhältnissmässig bedeutende Mengen, andererseits lassen sich auch beim Auswaschen, theils durch Verflüchtigung, theils durch Lösung im Wasser Verluste nicht verhindern.

Eigenschaften des Valerylens.

Da ich den Angaben Rebouls über die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs nur wenig hinzuzufügen habe, sei es mir erlaubt, die Worte Rebouls*) in dieser Hinsicht anzuführen:

»Das Valerylen ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von viel geringerem specifischen Gewichte, als das des Wassers, in welchem es unlöslich oder nur sehr wenig löslich ist, und von durchdringendem lauchartigem Geruch; es siedet bei 44—46° C. unter 745 mm. Druck. Seine Molecularformel ist $C_{10} H_8$ (das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist hier nur halb so gross angenommen, als dies nach der neuern Theorie der Fall ist) 4 vol. Dampf entsprechend.

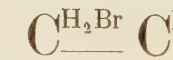
Die Elementaranalyse ergab 87.31 p. C. Kohlenstoff und 12.04 p. C. Wasserstoff, während sich 88.23 p. C. Kohlenstoff und 11.76 p. C. Wasserstoff berechnen; dass die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff ergab, liegt darin, dass das Valerylen noch eine Spur von Alkohol zurückgehalten hatte. Die Dampfdichte wurde nach dem Verfahren Gay-Lussac's gleich 2.3568 ge-

*) Ann. Chem. Pharm. 131, p. 238.

funden, welche Zahl mit der sich theoretisch berechnenden 2.3540 fast genau übereinstimmt.«

Wenn auch das Valerylen mit den Homologen derselben Reihe viele Eigenschaften gemein hat, so unterscheidet es sich doch durch eine fast ebenso grosse Anzahl derselben. Ja es ist sogar wesentlich verschieden von ihnen, da es eine wesentlich verschiedene Constitution hat. Nachfolgend lasse ich, um gerade diesen Punkt deutlicher hervortreten zu lassen, die entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, woraus die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sich ableiten, graphisch verdeutlicht folgen:

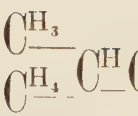
Aethylen



Aethylendibromid

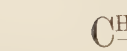
Propylen

Propylendibromid.



Isoamylen

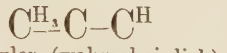
Amylendibromid.



Einfach gebromtes Aethylen.

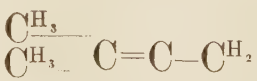
Acetylen.

Einfach gebromtes Propylen.



Allylen (wahrscheinlich).

Einfach gebromtes Amylen.



Valerylen.

Wie hieraus erhellt, ist der innere Bau des Valerylens ein anderer als der der übrigen Homologen. Und in der That verhält sich letzterer Körper gegen verschiedene Reagentien anders, wie die übrigen derselben Reihe.

Acetylen wird von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in grosser Menge absorbirt; der entstehende, rothe Niederschlag, welcher ausserordentlich leicht explodirt, ist Cuprosoacetyloxyd $(C_2CuH)^2O$. In einer amoniakalischen Silberlösung einen weissen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften.

Allylen erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggrünen, in ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag von der Formel $C_3\ H_3\ Ag$.

Dagegen wird das Valerylen durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, selbst bei mehrtägiger Berührung mit derselben, wie ich mich überzeugt habe, nicht absorbirt oder in irgend einer Weise verändert. Auch ammoniakalische Silberlösungen erzeugen keine Niederschläge.

Es ist vielmehr eine andere isomere Verbindung, der oben erwähnte Eigenschaften zukommen, dem sogenannten Propylacetylen,

$$C^{H}_{-}\ C_{-}\ C^{H_2}_{-}\ C^{H_2}_{-}\ C^{H_3}.$$

Verhalten gegen Wärme und gegen Agentien.

a. Verhalten gegen Wärme.

Wie schon Berthelot Gelegenheit hatte zu beobachten, ist es eine auffällige Erscheinung, zu sehen, wie viele der Kohlenwasserstoffe, welche durch ihre im Verhältniss bedeutend grössere Zahl von Kohlenstoffatomen gegenüber den Wasserstoffatomen eine ausserordentliche Beständigkeit zu besitzen scheinen, zumal da sie unter dem Einflusse der Wärme sich gebildet haben, dennoch in der Hitze sehr leicht eine Zersetzung erleiden. Um nur von dieser seltsamen Erscheinung eine Erklärung zu verschaffen, habe ich untersucht, wie einerseits die Hitze auf das Valerylen allein wirkt, dann welche Wirkung sie ausübt auf ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Valerylen und Benzol.

Zu diesem Zwecke habe ich in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase 5 gr. Valerylen eingeschmolzen und über 300° C. erhitzt. Schon bei 200° C. schien sich das Volumen etwas zu vermindern und die Flüssigkeit sich dunkler zu färben. Nachdem dieselbe über vier Stunden hindurch auf jener Temperatur erhalten wurde, und die Röhre abgekühlt, geöffnet und untersucht war, lässt sich etwa folgendes darüber sagen:

Der charakteristische lauchartige Geruch war verschwunden. Fast die ganze Menge des angewandten Kohlenwasserstoffs findet sich in den dickflüssigen bis festen Zersetzungsprodukten wieder, abgesehen von einer kleinen Gasmenge, welche sich beim Oeffnen der Röhre verflüchtigte, mit schwach leuchtender

Flamme brannte und mir ein Gemenge von Wasserstoff mit irgend einem Kohlenwasserstoff zu sein schien. Auch freie Kohle hatte sich abgeschieden. Das in der Röhre Rückständige hatte viele Aehnlichkeit mit den höher siedenden Theilen des Steinkohlentheeröls; doch war es mir nur möglich, das Naphtalin darin nachzuweisen, durch die bekannte Reaktion mit Pikrinsäure. Es wurde nämlich dieser theerartige Rückstand mit Aether behandelt, das Ganze abfiltrirt, der Aether grösstentheils verdunstet und hierzu eine Lösung von Pikrinsäure gesetzt, worauf sich allmälig eine kleine Menge einer in gelblich aussehenden Nadeln krystallisirten Verbindung abschied.

In einer zweiten Röhre wurden gleiche Gewichtstheile Valerylen und Benzol auf einander einwirken gelassen und zwar bis zu derselben Temperatur, wie im vorhergehenden Falle. Der, wie im vorigen Versuche theerartige Rückstand bedurfte einer noch höhern Temperatur bis zu seiner vollständigen Verflüchtigung, der Druck im Innern der Röhre war ein bedeutenderer und die gebildeten Gase bestanden aus Wasserstoff mit etwas Aethylengas und einem Kalkwasser trübenden Körper, Kohlensäure; letzterer nur in ganz geringer Menge.

Aus den hier dargelegten Thatsachen scheint mir zu folgen, dass dem Valerylen die Eigenschaft zukomme, wie auch andern Kohlenwasserstoffen, in höherer Temperatur direkt auf eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen einzuwirken. Diese Eigenschaft, welche es auch mit dem Wasserstoff theilt, ist sicher eine ganz gesetzmässige und daher vielleicht einmal zur Synthese von andern Verbindungen verwendbar. Wenn auch zur Einwirkung von genannten Körpern auf einander bedeutende Hitze das Hauptagens zu sein scheint, so kann bei geringerer Wärme doch dasselbe erreicht werden durch längere Mitwirkung der Zeit. Denn selbst die einfachsten Kohlenwasserstoffe können, wenn auch die Temperatur noch in den ersten Hunderten ist, nur während einer wenig beträchtlichen Zeit

neben einander bestehen; sie wirken langsam auf einander ein und lassen Verbindungen und condensirte Produkte entstehen.

b. Verhalten gegen Schwefelsäure.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Valerylen wie die meisten übrigen Kohlenwasserstoffe, indem es sich mit einem Atom Wasserstoff vereinigt und ein Atom Wasserstoff übrig bleibt, welches durch Metalle vertretbar ist. Indem ich 26 gr. $C_5 H_8$ mit 38 gr. concentrirter Schwefelsäure zusammenbrachte, bräunte sich die ganze Masse unter heftiger Wärmeentwicklung; deshalb ist es nöthig, das Valerylen in Eiswasser zu stellen und nur allmälig die Schwefelsäure zuzugeben: nach öfterem Umschütteln und zwanzigstündiger Berührung mit einander, wobei der Geruch nach Valerylen sich stets bemerkbar machte, war die Reaktion noch nicht beendet und beim Schütteln wurde stets eine schon mit der Hand sehr deutlich wahrnehmbare Temperaturerhöhung bemerkt.

Baryumsalz.

Setzt man nach beendigter Reaktion zu der aus Valerylen und aus concentrirter Schwefelsäure entstandenen, braunen Verbindung kohlensaures Baryum, das vorher mit Wasser aufgeschlemmt ist, im Ueberschuss zu, so entsteht eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure. Man schüttelt solange, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt, filtrirt ab und man hat jetzt im Filtrat das Baryumsalz der neu entstandenen Verbindung. Doch ist diese Manipulation langwieriger, als es auf den ersten Augenblick scheinen sollte, da man bis zur alkalischen Reaktion mehrere Stunden lang die Flüssigkeit erhitzen und digeriren muss.

In einer anderu Portion setzte ich zur Neutralisation soviel Baryumhydroxyd hinzu, bis die Flüssigkeit Lackmus bläute und fällte das überschüssige Baryumhydroxyd mit Kohlensäure aus.

Im Allgemeinen ist hier zu bemerken, dass stets eine kleine Menge kohlensaures Baryum in dem Filtrat enthalten ist, da genannter Körper in kohlensäurehaltigem Wasser sich in beträchtlicher Menge löst. Man muss zu diesem Zwecke die Flüssigkeit etwa auf ein Drittel ihres Volums eindampfen, wobei sich alles Baryumkarbonat abscheidet, wieder filtriren, ehe man die Verbindung zur Krystallisation bringt. Es gelang nicht, Krystalle des Salzes zu erhalten, sondern es blieb eine amorphe, leicht zerfliessliche Masse zurück, die beim Erhitzen sich sofort zersetzte in Baryumhydroxyd und in einen rothbraunen Körper.

Bleisalz.

Auf ähnliche Weise geschieht die Darstellung des Bleisalzes. Man sättigt mit aufgeschlemmtem Bleikarbonat, filtrirt ab, verfährt überhaupt in derselben Art, wie bei dem Baryumsalze. Auch dieses Salz erwies sich mir als nicht krystallisirbar.

Um die freie Säure zu gewinnen, kann man sich irgend eines dieser Salze bedienen, entweder des Baryumsalzes, indem man die Säure vom Baryum vermittels der theoretischen, genau abgewogenen Menge Schwefelsäure abscheidet, oder des Bleisalzes, dadurch, dass man die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom abgeschiedenen Bleisulfid abfiltrirt, und zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs eindampft. Die so dargestellte freie Säure bildet eine braune, schwerflüssige, stark sauer reagirende Masse.

c. Verhalten gegen Chromsäure.

Viele Kohlenwasserstoffe können unmittelbar und ohne Verlust an Kohlenstoff in der Art oxydirt werden, dass sie neutrale Körper, wie Aldehyde und ähnliche Substanzen liefern. Jedoch ist dies nur der Fall, wenn weniger energische Oxydationsmittel hinzugebracht werden. Sobald aber Mittel,

wie krystallisirte Chromsäure einwirken und dazu in Concentration, tritt gewöhnlich vollständige Zerstörung der Struktur des Molecüls ein.

Letztere Beobachtung habe ich auch für das Valerylen bestätigt gefunden; indem eine Probe Valerylen in einem kleinen Kölbchen mit krystallisirter Chromsäure zusammengebracht wurde, wozu noch etwas Wasser hinzugesetzt war, entstand sogleich eine heftige Einwirkung. Um die entweichenden Gase zu prüfen, hatte ich das Kölbchen mit einer gebogenen, luftdicht anschliessenden Glasröhre versehen, welche in einen mit Natronlauge gefüllten umgestürzten Cylinder eingeführt wurde. Anfänglich stiegen eine Anzahl Gasblasen in dem obern Theil des Cylinders auf, welche sich bei der Untersuchung als atmosphärische Luft erwiesen. Alsbald wurden alle Blasen absorbirt und es entwickelte nur mehr Kohlensäure. Um die Reaktion vollständig zu machen, wurde das Kölbchen erwärmt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfand. Nachdem noch Wasser zugegeben war, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die übrig gebliebene Chromsäure zu reduciren, dann nach vollständiger Reduktion zu Chromoxyd die Flüssigkeit einige Zeit gekocht war, um das gebildete Chromoxyd abzuscheiden, wird abfiltrit und das Filtrat geprüft. Die Reducirung von Silberlösung und die bei Gegenwart von Eisenchlorid entstandene, rothe Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwand, liess unverkennbar die Bildung von Ameisensäure sehen.

Wenn wir von einigen sich etwa bildenden Nebenprodukten absehen, verlief die Hauptreaktion nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Valerylen}}{C_5 H_8} + 10\,O = \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{4H_2 CO_2}.$$
Sauerstoff.

d. Verhalten gegen Kaliumpermanganat.

Um auch zu zeigen, wie sich das Valerylen gegen weniger energische Oxydationsmittel verhalte, wurde eine Lösung von übermangansaurem Kalium angewandt. Auch in diesem Falle entstand eine Einwirkung, verbunden mit Wärmeentwickelung, jedoch lange nicht so bedeutend, als bei der Chromsäure. Das sich entwickelnde Gas war ebenfalls Kohlensäure. Nach der Reduktion des überschüssigen übermangansauren Kaliums vermittels Schwefelwasserstoffs, Erwärmen und Filtriren, wurde Oxalsäure in der Flüssigkeit gefunden. Die Reaktion verlief etwa nach folgender Gleichung:

$$C_5 H_8 + 12 O = CO_2 + 2C_2 H_2 O_4 + 2H_2 O.$$

Valerylen. Sauerstoff. Kohlensäure. Oxalsäure. Wasser.

Wenn die Reaktion eine tiefere und eingreifendere gewesen wäre, hätte sich jedenfalls das Molecül der Oxalsäure wieder in zwei Molecüle der Ameisensäure gespalten.

Derivate.

Schon Reboul hat von dem von ihm zuerst aufgefundenen Kohlenwasserstoff Valerylen verschiedene Abkömmlinge dargestellt, und zwar zunächst die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Ebenso wie sich das Acetylen mit zwei Atomen Brom vereinigen kann, um eine Verbindung $C_2 H_1 Br_3$ zu bilden, welche Berthelot kennen gelernt hat, so vermag es natürlich auch jede andere Verbindung dieser Reihe. Aber diese Verbindung entspricht nicht der vollständigen Sättigung des Acetylens durch das Brom, da bei Anwesenheit eines Ueberschusses des letztern Körpers der Kohlenwasserstoff 4 Atome desselben aufnimmt und in eine Verbindung $C_2 H_2 Br_4$ übergeht, in welcher seine Verwandtschaften vollkommen befriedigt sind. Wiewohl sich aus dieser Thatsache, welche die Vieratomigkeit des Acetylens beweist, die Vieratomigkeit aller andern Kohlenwasserstoffe derselben Reihe folgern liesse, so hat doch schon Reboul diese Eigenschaften für das Valerylen bewiesen. Derselbe hat gezeigt, dass genannter Kohlenwasserstoff in der That zwei Verbindungen einzugehen im Stande ist, $C_5 H_8 Br_2$ und $C_5 H_8 Br_4$, welche beide flüssig und mit dem zweifach gebromten Amylen und dem zweifach gebromten Bromamylen isomer sind.

Da es zu weit führen würde, alle die schon von Reboul und Andern dargestellten, charakterisirten und beschriebenen Verbindungen aufzuzählen, so will ich mich darauf beschränken, zu untersuchen, in welcher Weise die unterchlorige Säure auf das Valerylen einwirkt. Bekanntlich hat die unterchlorige Säure, wie dies Herr Prof. Dr. Carius*) zuerst nachgewiesen hat,

*) Ann. Chem. Pharm. 126, p. 204.

die Fähigkeit, sich mit sogenannten ungesättigten Molecülen direct zu vereinigen. Es ist diese Addition seitdem schon mit Substanzen der verschiedensten Körperklassen ganz erfolgreich angewandt worden; und besonders leicht erscheint dies mit Kohlenwasserstoffen von höherem Kohlenstoffgehalt zu geschehen, welche ohne alle Nebenprodukte sich damit zu sogenannten Chlorhydrinen direkt vereinigen.

Diese Methode beruht darauf, dass durch Einleiten von Chlor in Quecksilberoxyd, welches vorher bis 300° C. geglüht und gehörig aufgeschlemmt wurde, sich Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure bildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd.}}{HgO} + \underset{\text{Chlor.}}{4Cl} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Quecksilberchlorid.}}{HgCl_2} + \underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{2HClO}$$

Lässt man aber Chlorgas in bis zu 0° C. abgekühltes Wasser treten, so dass sich ein Brei von Chlorhydrat bildet und ist das Quecksilberoxyd in solchen Mengen vorhanden, dass das entstehende Quecksilberchlorid mit einem andern Theile des Quecksilberoxyds sich zu Quecksilberoxychlorid, $Hg_3Cl_2O_2$, einer schwarzbraunen Masse, vereinigen kann, so erhält man eine concentrirte Auflösung der freien Säure.

Praktisch verfährt man am besten nach den von Herrn Prof. Carius gemachten Erfahrungen folgendermassen:

Man schlemmt das Quecksilberoxyd in ein dunkles Gefäss hinein (da die unterchlorige Säure sich am Lichte zersetzt), stellt dieses Gefäss in Eiswasser und leitet unter beständigem Umrühren so lange Chlorgas ein, bis alles gelbe Quecksilberoxyd in schwarzbraunes Quecksilberoxychlorid umgewandelt ist. Dann gibt man die entsprechende Menge des Valerylens zu, schüttelt einige Male und lässt dann zwölf bis fünfzehn Stunden stehen.

Beim ersten Versuche wurden 10 gr. C_5H_8 genommen, diess addirt zu einer Quantität H Cl O, welche aus 96 gr. ge-

geglühtem Hg O entstanden und auf ein Liter verdünnt war. Nach erfolgter Einwirkung wurde von dem gebildeten schwarzen Quecksilberoxychlorid schnell abfiltrirt, zur Ausfällung des $Hg Cl_2$ Schwefelwasserstoff eingeleitet, und vom gebildeten Schwefelquecksilber abfiltrirt.

Im Allgemeinen ist zu dieser Reaktion zu bemerken, dass ich eine allenfalls mögliche Addition von Molecülen vorsah und in dieser Voraussetzung Hg O anwandte. Aber der starke Geruch nach unterchloriger Säure, der sich nach der Addition noch bemerkbar machte, und die grosse Menge von Chlorschwefel, die sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bildete, überzeugte mich, dass sich hier keine drei Molecüle H Cl O angelagert hatten.

Man kann zur Abscheidung des entstandenen Produktes zwei Wege einschlagen; entweder die Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausziehen und abdestilliren, oder soviel Kochsalz zusetzen, dass eine concentrirte Lösung desselben entsteht, wodurch die schwerer lösliche Verbindung abgeschieden wird. Aus verschiedenen Gründen habe ich mich für erstere Art entschieden.

Bei einem zweiten Versuche addirte ich 10 gr. $C_5 H_8$ zu 66 gr. Hg O, was nur auf eine Anlagerung von 2 Molecülen H Cl O berechnet war. Aber auch hier blieb nach den Reaktion immer noch ein starker Geruch nach H Cl O und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bildete sich immer noch eine bedeutende Menge Chlorschwefel.

Nach Abdestillation des Aethers blieb eine bräunlich rothe Flüssigkeit zurück, welche immer noch geringe Mengen Aether zurückgehalten hatte. Die Ausbeute war in beiden Fällen eine ziemlich gleichmässige. Im ersten Versuche geben:

10 gr. Valerylen etwa 15 gr. Additionsprodukt.

Im zweiten:

10 gr. Valerylen etwa 15.4 gr. Produkt.

Dieser Unterschied der von gleichen Quantitäten Material

unter im Allgemeinen gleichen Bedingungen erhaltenen Massen von Produkt hat seinen Grund in der mehr oder minder grössern Reinheit desselben.

Eine Probe des neuen Körpers wurde in einem kleinen Apparate behufs Reinerhaltung desselben der Destillation unterworfen. Schon bei circa 90° C. färbte sich die Verbindung intensiver dunkel; es ging dann eine Flüssigkeit über von sehr reizendem, an Acryladdehyd erinnernden Geruch, während gleichzeitig Chlorwasserstoff auftrat, erkennbar an den schwere Nebel bildenden Dämpfen und an dem flockigen Niederschlag von Ag Cl, wenn man einen in Silbernitratlösung getauchten Glasstab über die Dämpfe hielt.

Bei etwa 140° C. trat eine gänzliche Zersetzung ein, und es blieb eine schwarze, dickflüssige Masse zurück.

Nachdem durch einige weitere Additionen eine etwas beträchtlichere Menge des Körpers dargestellt war, suchte ich ihn zunächst von dem noch anhaftenden Aether zu befreien. Zu diesem Zwecke liess ich einige Stunden hindurch einen langsamen Luftstrom hindurch gehen, bis der Geruch nach Aether vollkommen verschwunden war. Dann wurde die Flüssigkeit einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen gebracht, um das etwa gelöste Wasser zu entfernen und einer Analyse unterworfen.

a. Chlorbestimmung:

1. 0.1610 gr. Substanz
gaben 0.1887 gr, Ag Cl +
0.0041 gr. Ag oder
0.0463 gr. Cl, was
28.72 p. C. entspricht.
2. 0.1718 gr. Substanz
gaben 0.1928 gr. Ag Cl +
0.0038 gr. Ag, oder
0.0488 Cl, was
28.25 p. C. entspricht.

b. Die Verbrennung der Substanz geschah in einer an einem Ende ausgezogenen und zugeschmolzenen Verbrennungs-Röhre:

1. 0.2123 gr. Substanz gaben nach der Verbrennung, welche hier mit chromsaurem Blei ausgeführt wurde, wegen der leichten Flüchtigkeit des Chlorkupfers, statt des Kupferoxyds, eine Gewichtszunahme des Kaliapparates von 0.3052 gr. an Kohlensäure und des Chlorcalciumrohrs von 0.1107 gr. an Wasser; oder 0.0832 gr. Kohlenstoff und 0.0123 gr. Wasserstoff. In Procenten ausgedrückt macht es:

39.23 p. C. *C* und 5.94 p. C. *H*.

2. 0.2438 gr. Substanz geben nach der Oxydation eine Gewichtszunahme des Kaliapparates von 0.3540 gr. an Kohlensäure und des Chlorcalciumrohrs von 0.1276 gr. an Wasser; oder 0.0965 gr. an Kohlenstoff und 0.01418 gr. Wasserstoff. In Procenten ausgedrückt gibt es:

39.38 p. C. *C* und 5.82 p. C. *H*.

3. 0.2735 gr. Substanz gaben eine Gewichtszunahme des Kaliapparates von 0.3854 gr. an Kohlensäure und des Chlorcalciumrohrs von 0.1485 gr. Wasser; oder 0.1051 gr. Kohlenstoff und 0.0165 gr. Wasserstoff. Nach Procenten berechnet:

38.91 p. C. *C* und 6.04 p. C. *H*.

Nehmen wir aus diesen Resultaten das Mittel und berechnen den Sauerstoff aus dem Gewichtsverluste, so ergibt sich folgendes Verhältniss:

C = 39.24
H = 5.93
Cl = 28.53
O = 26.30.

Diese Zahlen durch die entsprechenden Atomgewichte dividirt, gibt:

C = 3.27
H = 5.93
Cl = 0.802
O = 1.65.

Wie sich leicht ersehen lässt, sind diese Zahlen Multipla von einer derselben, wenigstens annähernd, und wenn wir das Chlor mit 0.802 als Einheit wählen, wird sich ein ziemlich einfaches Atomenverhältniss ergeben, und zwar:

C = 4
H = 7
Cl = 1
O = 2

was die Formel C_4 H_7 Cl O_2 bedeutet.

Berechnet man, von dieser Formel ausgehend, die theoretische Menge der einzelnen Elemente, so wird sich selbstredend eine Verschiedenheit ergeben. Sei es hier erlaubt, der Uebersichtlichkeit wegen, die schon früher angeführten Durchschnittsresultate, noch einmal vergleichsweise neben die berechneten zu stellen:

gefunden	berechnet
C = 39.24	C = 39.18
H = 5.93	H = 5.72
Cl = 28.53	Cl = 28.97
O = 26.30	O = 26.13
100.00	

Dass Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden ist, scheint mir

daher zu kommen, dass Spuren von Aether und vielleicht auch anderer Verunreinigungen zurückgehalten waren.

An zweiter Stelle ist es auffällig, dass sich ein Atom Kohlenstoff abgespalten hat, aber ein Atom Sauerstoff dafür eingetreten ist. Worin dies seine Begründung hat, und weshalb die Reaktion nicht in derselben Weise verlaufen ist, wie dies bei so vielen andern Kohlenwasserstoffen und sonstigen Verbindungen der Fall ist, lässt sich zur Zeit noch nicht absolut feststellen, scheint mir aber eine Folge der Molecularstruktur zu sein, da, wie ich schon früher Gelegenheit hatte, zu zeigen, das Valerylen einen andern Bau seines Molecüls hat, als die andern Homologen der Acetylenreihe.

Diese neue Verbindung, welche die empirische Zusammensetzung der Monochlorbuttersäure hat, ist von stark saurer Reaktion und wirkt auf Silbersalze stark reducirend ein. Sie hat einen penetranten, eigenthümlichen, nicht näher zu bezeichnenden Geruch und brennt mit grüngesäumter Flamme.

Gibt man Wasser hinzu, dann Ammoniak und erwärmt, so entsteht eine klare Lösung; auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure entsteht keine Fällung, da die Substanz in Wasser leicht löslich ist.

Setzt man Ammoniak hinzu, dampft eine Probe auf einem kleinen Uhrschälchen zur Trockne ein, übergiesst dann mit Wasser, so entsteht eine wässerige Lösung, welche auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag erzeugt, Ag Cl. Während also eine Ammoniakverbindung entsteht, wird das Chlor aus dem Molecül herausgenommen, und tritt mit Ammoniak zu Chlorammonium zusammen, und statt des Chlors wird wahrscheinlich die Hydroxylgruppe (OH) aufgenommen.

Auf den ersten Augenblick scheint der Körper eine reine Säure zu sein, wenigstens die vorzüglichsten, einer Säure eigenthümlichen Eigenschaften zu haben. Bei näherer Untersuchung stellt sich bald seine Unfähigkeit heraus, irgend beständige Salze zu bilden.

Einige Gramme davon werden mit Ammoniaklösung übersättigt, eingedampft fast bis zur Trockniss, dann mit $Ag_2 SO_4$ (bereitet aus $Ag NO_3$ und $H_2 SO_4$ conc.) versetzt, um das Chlorammonium, was sich gebildet hat, aufzunehmen und das Chlor an Silber zu binden. Die durch diesen Vorgang freiwerdende Schwefelsäure wird mit Baryumhydroxyd ausgefällt, vom Niederschlage $S Ba O_4$ filtrirt und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, um überschüssiges $Ba H_2 O_2$ zu fällen.

Nachdem dann das in der Flüssigkeit gelöste doppel-kohlensaure Baryum durch Eindampfen und Filtriren beseitigt ist, nachdem zu letzterm Zwecke wieder heisses Wasser zugegeben war, wird das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Aber es schieden sich weder Krystalle ab, noch war überhaupt eine Salzbildung zu bemerken.

Eine andere Probe wurde in einem kleinen Cylindergefässe in Alkohol gelöst, und etwa das sechsfache Quantum von frisch bereitetem saurem schwefligsaurem Natrium zugegeben. Nach längerem, fast vierwöchentlichem Stehen bei einer Temperatur von 12—15° C. setzte sich eine geringe Menge einer röthlichen, anscheinend krystallinischen Substanz ab. Da die Menge zu gering erschien, war es mir nicht möglich, eine Untersuchung mit derselben vorzunehmen.

Das spezifische Gewicht des Körpers beträgt 1.065 bei 15° C.; es ist festgestellt nach der gewöhnlichen Methode, wie die Flüssigkeiten bestimmt werden, in einem dünnwandigen Glaskölbchen mit eng anschliessendem Halse, an dessen Mitte eine Marke angebracht ist.

Was die Constitution angeht, so lässt sich nur weniges darüber mit Bestimmtheit sagen: das Chloratom befindet sich an einer besonders leicht angreifbaren Stelle, da es schon bei 80° C. als Chlorwasserstoff entweicht und bei Gegenwart eines wässerigen Alkalis beim Eindampfen sich zu Chlorcali damit verbindet.

Zu meinem grössten Bedauern war es mir nicht mehr vergönnt, an hiesiger Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Carius meinen Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Rathschläge, womit er dieselbe förderte.